

Original document

POLYAMIDE RESIN COMPOSITION FOR FILM

Patent number: JP5339498
Publication date: 1993-12-21
Inventor: YOSHITOMI MICHIAKI; others: 02
Applicant: UBE IND LTD
Classification:
- international: C08L77/00; C08K7/10
- european:
Application number: JP19920187278 19920605
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of **JP5339498**

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of producing a film excellent in transparency, surface gloss, etc., without reducing toughness, pinhole resistance, tensile properties, etc., peculiar to a polyamide film by uniformly dispersing a layer-structural silicate salt in a copolyamide resin.

CONSTITUTION: In (A) a copolyamide resin (e.g. a copolymer synthesized from epsilon-caprolactam, 6-aminocaproic acid, etc.) preferably having 9000 to 40000 average molecular weight, (B) 0.05 to 1.5wt.% layer-structural silicate salt preferably having 6 to 20Angstrom thickness and 0.02 to 1µm length of one side is dispersed so that the interlaminar distance may be ≥ 20 Angstrom on the average, thus producing the objective composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-339498

(43) 公開日 平成5年(1993)12月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q Y	9286-4 J		
C 0 8 K 7/10	K L C	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-187278

(22) 出願日 平成4年(1992)6月5日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 吉富 道明

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 江本 正彦

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 野中 裕文

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(54) 【発明の名称】 フィルム用ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 共重合ポリアミド樹脂およびそれに対して配合量が0.005~1.5重量%でありかつ均一に分散されている層状珪酸塩の混合物であることを特徴とするフィルム用ポリアミド樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミドフィルムの持つ強靱性、耐ピンホール性、引張特性などの諸特性を損なうことなく、優れた透明性、表面光沢性を発揮することから、フィルム用、特に食品包装用フィルムとして実用上極めて有効である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共重合ポリアミド樹脂および層状珪酸塩を0.005～1.5重量%均一に分散してなることを特徴とするフィルム用ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明性および表面光沢性に優れたフィルムに好適な、均一に分散された層状珪酸塩を含有する共重合ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその問題点】 ポリアミドフィルムは、強靱性、耐ピンホール性、ガスバリアー性、耐熱性あるいは耐油性などの諸特性が優れているため、主に食品包装分野で使用されている。

【0003】 ポリアミドフィルムを成形する方法としては、ポリアミド樹脂を200～300℃の押し出し温度で押し出し機により溶融混練し、Tダイあるいはコートハンガーダイによりフラットフィルム状に押し出し、キャストイングロール面上にキャストイングしてフィルムを冷却するキャストイング法、あるいは、リング状ダイにより筒状に押し出したものを空冷または水冷するチューブラー法などの方法が採用されている。

【0004】 しかしながら、ポリアミド樹脂は高結晶性であることから、フィルムに成形した場合、成形条件によっては成長した球晶に起因する外観の乳白色化が起り、透明性に欠ける難点を有している。特に、ポリアミドフィルムの成形を空冷のチューブラー法あるいはキャストイング法において比較的高温のキャストイングロールで冷却を行った場合において、冷却効果が小さいために球晶の成長が進行し、透明性が悪化する。

【0005】 そのため、ポリアミドフィルムを成形しようとする場合、フィルムの透明性を改良するために、すなわち球晶の成長を抑えるために、モノマーを重合する際あるいはポリアミドフィルムを成形する際に核剤を添加する方法が行われる。これによってポリマーが結晶化する際に生成する球晶は微細化され、透明性は改良される。例えば、タルク、カオリンのような不活性粒子、ステアリン酸バリウム塩、ジアルキルあるいはジアリールホスフィン酸の金属塩などである。

【0006】

【発明の目的】 従来から周知の核剤は、ポリアミド樹脂への均一な分散が困難であったり、充分な効果が得られない、他の諸特性の低下をまねくなど、満足しうるものではない。

【0007】 本発明は、優れた透明性および表面光沢性を有し、加えて他の諸特性の低下がないフィルム用のポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は共重

2

合ポリアミド樹脂および層状珪酸塩を0.005～1.5重量%均一に分散してなることを特徴とするフィルム用ポリアミド樹脂組成物を提供するものである。

【0009】 本発明の共重合ポリアミド樹脂は、分子鎖中に酸アミド結合(—CONH—)を有するものであり、例えば、ε-カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、ε-エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドンなどから得られる共重合体；ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重縮合して得られる共重合もしくはこれらのブレンド物もしくはこれらの共重合体とこれらの単量体のブレンド物を挙げることができる。

【0010】 共重合ポリアミド樹脂は、平均分子量が9,000～40,000のものが好ましく用いられる。

【0011】 共重合ポリアミド樹脂組成物の構成成分である層状珪酸塩としては、その厚みが6～20Åで、一辺の長さが0.002～1μmの平板状のものが好ましい。

【0012】 また、層状珪酸塩は共重合ポリアミド樹脂中に均一に分散することが必要であるが、分散した際にそれぞれが平均的に20Å以上の層間距離を保ち、均一に分散されていることが好ましい。ここで層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の平均距離を言い、均一分散するとは層状珪酸塩の一枚一枚が、もしくは平均的に重なりが5層以下の多層物が、平行にまたはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。従って、層状珪酸塩とは例えば一辺が0.002～1μm、厚みが6～20Åの物質の一単位を示すものである。

【0013】 このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、バイロサイトなどを例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。特にこれらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。

【0014】 本発明の層状珪酸塩の配合量は、共重合ポリアミド樹脂に対して0.005～1.5重量%である。より好ましくは0.01～1.4重量%である。層状珪酸塩の配合量が0.005重量%未満であると透明性の改良効果が低いので好ましくない。また、1.5重量%を超えると引張特性、耐ピンホール性などの他の諸特

性の低下を引き起こすので好ましくない。

【0015】本発明の共重合ポリアミド樹脂の構成成分としては、そのほかにも必要に応じて、滑剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候性付与剤、帯電防止剤などの添加剤を配合することが出来る。

【0016】共重合ポリアミド樹脂に層状珪酸塩を均一に分散させる方法については、分散媒中に層状珪酸塩が膨潤した状態で均一に分散された層状珪酸塩複合体をポリアミド樹脂と混合または混練する方法（特開平2-305828号公報参照。）を適用することができる。また、層状珪酸塩を高濃度で含む共重合ポリアミド樹脂組成物を予め前記方法で調製し、この共重合組成物と層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂を混合する方法を適用することができる。

【0017】本発明の共重合ポリアミド樹脂組成物から構成されるフィルムは、以上に説明した均一に分散された層状珪酸塩を含有するポリアミドフィルムおよびそれ以外的高分子フィルムから積層体にすることもできる。他の高分子フィルムとしては、低密度ポリエチレンフィルム、高密度ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、アイ

オノマー樹脂フィルムなどを挙げることができる。
【0018】ポリアミドフィルムを積層体にする方法は特に制限されず、例えばポリアミドフィルムと他の1種もしくは2種以上の高分子フィルムを接着剤で接着する方法；またはポリアミド樹脂と1種もしくは2種以上の他の高分子フィルムを構成する高分子化合物を、接着性樹脂を介して多層口金から熔融共押出する方法を適用することができる。

【0019】本発明の共重合ポリアミド樹脂組成物から構成されるフィルムは、共重合ポリアミド樹脂中に均一に分散された層状珪酸塩が優れた核剤として働くことから、優れた透明性および表面光沢性を発揮することができるものである。

【0020】

【実施例】以下において、実施例および比較例を掲げて本発明をさらに詳しく説明する。なお、以下において物性の測定法は以下の通りである。

【0021】①ポリアミドの分子量

JIS K6810-1970に準じて98%硫酸を用いて相対粘度を測定し、分子量(Mn)を求めた。

【0022】②透明性

スガ試験機社製直読式ヘーズメーターにより、ASTM D-1003に準じてフィルムの曇価（ヘーズ率）を測定した。

【0023】③表面光沢性

スガ試験機社製直読式ヘーズメーターにより、ASTM D-523に準じてフィルムの表面光沢度を測定した。

【0024】④引張特性

東洋ボールドウィン社製テンシロンUTM-3により、ASTM D-882に準じて引張特性を測定した。

【0025】⑤ゲルポフレックステスト（耐ピンホール性）

理学工業社製ゲルポフレックステスターにより、MIL-B-131Cに準じてフィルムの耐ピンホール性を評価した。40サイクル/min.で1000サイクルのフレックスを加えたのちにピンホール数を測定した。

【0026】なお、引張特性およびゲルポフレックステストは23℃、65%RHの雰囲気下で行った。

【0027】実施例1

層状珪酸塩の一単位の厚みが平均8Åで一辺の長さが約0.1μmの原料であるモンモリロナイト100gを2.3lの水に分散し、これと80℃の熱水に28.1gの12-アミノドデカン酸を均一に分散させ、12mの濃塩酸を加えた分散液を混合し、80℃で60分間攪拌した。さらにこれを十分洗浄したのち、プフナー漏斗を用いて吸引濾過を行い、含水状態の複合物（以下12MMTと略す。）を得た。この複合物の水分量は88%であった。なお、X線解析の結果12-アミノドデカン酸とモンモリロナイトとの複合物（12MMT）中の層状珪酸塩の層間距離は18.0Åであった。次に、この12MMTにε-カプロラクタムを、12-アミノドデカン酸とモンモリロナイトの12MMTとε-カプロラクタムの比率が1:1になるように加えて攪拌・混合した。

【0028】次に、直径40mmの押出機で、シリンダー温度が250℃の条件でポリアミド-6成分80重量%、ポリアミド-66成分20重量%から成る平均分子量30,000の共重合ポリアミド樹脂を熔融し、これに前記した12MMTにさらにε-カプロラクタムを加えた12MMT複合体をフィードしながら熔融混練し、押出機ノズルからストランド状に取り出した混練物を水冷し、カッティングを行い、共重合ポリアミド樹脂とモンモリロナイト複合体からなるペレットを得た。この共重合ポリアミド樹脂組成物に含まれるモンモリロナイト複合体は、3.0重量%であった。

【0029】このペレットおよび層状珪酸塩を含まないベースとなる共重合ポリアミド樹脂をドライブレンドし、シリンダー温度250℃の条件で熔融し、ダイ径100mmのチューブローフィルム成形装置により、フィルム厚さ40μ、折径200mmの空冷チューブローフィルムの成形を行った。共重合ポリアミド樹脂とモンモリロナイト複合体を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂組成物のブレンド比は99.5:0.5とした。

【0030】フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0031】実施例2

50 実施例1におけるブレンド比を層状珪酸塩を含まない共

5

重合ポリアミド樹脂：層状珪酸塩を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂組成物=95:5としたほかは、実施例1と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0032】実施例3

実施例1におけるブレンド比を層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂：層状珪酸塩を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂組成物=80:20としたほかは、実施例1と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0033】実施例4

実施例1におけるブレンド比を層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂：層状珪酸塩を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂組成物=55:45としたほかは、実施例1と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0034】実施例5

層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂の組成比がPA6:PA66=85:15としたほかは、実施例2と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0035】実施例6

層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂の組成比がPA6:PA66=90:10であること以外は、実施例2と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0036】実施例7

滑剤として微粉珪酸を6重量%含有するポリアミド樹脂、層状珪酸塩を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂組成物および共重合ポリアミド樹脂のブレンド比を5:0.5:94.5とし、実施例1と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0037】実施例8

層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂の平均分子

6

量18,000のものを使用した事以外は、実施例2と同様にしてフィルムを調整し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表1に示す。

【0038】比較例1

層状珪酸塩を含有する共重合ポリアミド樹脂組成物を使用せずに、層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂のみで成形を行ったほかは、実施例1と同様の成形条件でフィルムを調製し、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0039】比較例2

ベースとなるポリアミド樹脂としてポリアミド-6を使用し、層状珪酸塩を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂とのブレンド比を95:5としたほかは、実施例1と同様の成形条件でフィルムを調製し、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0040】比較例3

実施例1におけるブレンド比を層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂：層状珪酸塩を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂組成物=40:60としたほかは、実施例1と同様にしてフィルムを調製し、物性を測定した。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表2に示す。

【0041】実施例9

フィルムの成形を直径30mmの押出機で、シリンダー温度240℃の条件で溶融し、ダイ幅300mmのコートハンガーダイでフィルム状に押し出し、110℃のキャスティングロール上で冷却し、厚み60μmのフィルムを調製し物性を測定した。共重合ポリアミド樹脂とモンモリロナイト複合体を3.0重量%含有する共重合ポリアミド樹脂のブレンド比は98:2とした。フィルム中に含有されている層状珪酸塩の層間距離は100Å以上であった。結果を表2に示す。

【0042】比較例4

層状珪酸塩を含有する共重合ポリアミド樹脂組成物を使用せずに、層状珪酸塩を含まない共重合ポリアミド樹脂のみで成形を行ったほかは、実施例9と同様の成形条件でフィルムを調製し、物性を測定した。結果を表2に示す。

【0043】

【表1】

【表1】

実施例 1		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
成形に供した ポリアミド	種類	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG/PAG6	PAG
	組成比 (wt%)	80/20	80/20	80/20	80/20	85/15	90/10	80/20	80/20	80/20
	平均分子量	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	18,000	24,000
厚膜性 (セブセリナイト) (重量%)		0.015	0.15	0.6	1.35	0.15	0.15	0.015	0.15	—
透明度 (%)		4.9	3.2	2.6	1.9	3.6	5.2	6.4	3.0	18.1
光沢度 (%)		140	145	150	151	143	139	136	146	69
引張破断点強度 (kg/cm ²)		1100	1110	1050	850	1090	1080	980	1110	1090
引張破断点伸度 (%)		580	560	550	520	570	580	580	570	550
ゲルポアフレックステスト (ピンホール数)		1	2	1	2	2	1	2	1	2

【表2】

[0044]

【表2】

		比較例3	実施例9	比較例4
成形に供した	種類	PA6/PA66	PA6/PA66	PA6/PA66
ベースとなる	組成比 (wt%)	80/20	80/20	80/20
ポリアミド	平均分子量	30,000	30,000	30,000
層状珪酸塩 (モンモリロナイト) (重量%)		1.8	0.06	—
透明性 (%)		1.8	3.7	12.0
光沢度 (%)		149	148	105
引張破断点強度 (kg/cm ²)		800	1100	1050
引張破断点伸度 (%)		480	580	570
ゲルポフレックステスト (ピンホール数)		8	1	2

【0045】

【発明の効果】本発明の共重合ポリアミド樹脂組成物をフィルムに成形した場合、ポリアミドフィルムのもつ強靱性、耐ピンホール性、引張特性などの諸特性を損なう

ことなく、優れた透明性、表面光沢性を発揮することから、特に食品包装用フィルムとして実用上極めて有用である。